

TEM-EELSを用いたタングステンブロンズの近赤外光吸収機構の研究

著者	町田 佳輔
号	92
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3324号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00131723

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	町田 佳輔	提出年	令和 2 年
学位論文の 題 目	TEM-EELS を用いたタングステンブロンズの 近赤外光吸収機構の研究		

論文目次

第 1 章 序論

- 1.1. 熱線遮蔽技術とタングステンブロンズ
- 1.2. Cs-HTB の誘電特性の先行研究
- 1.3. Rb-HTB の誘電特性の先行研究
- 1.4. 本研究の目的と概要

第 2 章 手法と装置

- 2.1. 電子線分光法
- 2.2. 電子エネルギー損失分光法 (EELS)
- 2.3. 汎用高分解能 TEM-EELS 装置

第 3 章 Cs-HTB 粒子の表面プラズモン異方性の研究

- 3.1. 試料合成
- 3.2. 測定
- 3.3. 測定結果
- 3.4. 考察
 - 3.4.1. //c 端および \perp c 端での応答
 - 3.4.2. EELS ピークのエネルギーと幅
 - 3.4.3. ピークエネルギーとその粒子間ばらつき
 - 3.4.4. ピークエネルギーの形状依存性
 - 3.4.5. ピークエネルギーのサイズ依存性
- 3.5. 結論

第 4 章 Rb-HTB の異方的誘電特性の研究

- 4.1. 試料作製
- 4.2. 測定
- 4.3. 測定結果
- 4.4. 考察

- 4.4.1. EELS ピークのエネルギーと幅
- 4.4.2. 化学組成と電子回折図形のストリーク
- 4.4.3. サイト欠損と誘電特性

4.5. 結論

第5章 結言

参考文献

付録 A 消失断面積のピークエネルギーと半値幅

謝辞

要 旨

1. 序論： 建築物や自動車の窓材に適用される、可視光に対する透明性を保ちながら近赤外光を遮蔽する技術（熱線遮蔽）は冷房負荷低減の観点から重要である。代表的な材料として、六方晶タングステンブロンズ（HTB）がある。なかでも Cs をドーブした HTB（Cs-HTB）ナノ粒子は、近赤外領域の光吸収ピーク幅が広い（0.8 eV と 1.4 eV にピーク構造）ことから、強力な近赤外吸収と、高い可視光透過性を併せ持つ材料として実用化が進んでいる。しかしながら、吸収曲線が理論的予測と異なることから、実用 Cs-HTB の機能発現機構は推測の域を出ておらず、さらなる性能向上を目指す開発指針が立てられない状況が続いている。

実用 Cs-HTB ナノ粒子は、気流還元による合成および湿式粉砕によるナノ粒子加工により製造され、酸素欠損や表面変質が存在して誘電特性が完全結晶と異なっていることが知られている。しかし、①工業的に製造された Cs-HTB ナノ粒子でも HTB 構造に起因する誘電応答の異方性と、粒子ごとに誘電応答がばらつくという 2 つの仮定により、実用 Cs-HTB ナノ粒子の吸光曲線を説明可能である。しかし、これら仮定が真実であるかどうかの検証実験はなされてこなかった。またドーブ元素の異なる Rb-HTB と Cs-HTB は、バルクの単結晶試料では類似した誘電特性が報告されているにもかかわらず、②工業的プロセスで製造した Rb-HTB ナノ粒子は Cs-HTB ナノ粒子と異なる光学吸収（より高い透明性）を示し、その原因も解明されていない。本研究の目的は、工業的プロセスで製造されたタングステンブロンズの未解明点①と②をナノプローブを用いた電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いて解明することにより、熱線遮蔽材料の光学特性改善のための開発指針を得ることである。

2. 実験： Cs-HTB と Rb-HTB のバルク粉末を工業的製造法と同じ気流還元で合成した。Cs-HTB 粉末は湿式粉砕によりナノ粒子に加工した。誘電応答の測定にはモノクロメータを備えた TEM-EELS 装置を用いた。Cs-HTB ナノ粒子 1 粒の誘電応答を測定するために、粒子近傍への電子線入射（Aloof-beam）を用いた測定を行った。この時、ナノ粒子の結晶方位と電子線の相対的位置を制御することで、HTB 構造の c 軸平行（ $//c$ ）方向と c 軸垂直（ $\perp c$ ）方向の誘電応答を誘起することで異方性の検出を試みた。バルク Rb-HTB の異方的誘電特性は運動量移送（ q ）分解 EELS により測定した。試料の化学組成は、W は ICP 発光分光（ICP-AES）、Rb と Cs は原子吸光分光（AAS）を用いて分析した。O の含有量は、試料を He 雰囲気下で融解しカーボンと反応させ、発生した CO および CO₂ ガス量を IR 吸光分光で定量して O 量に換算することで得た。

3. 結果と考察

【①Cs-HTB ナノ粒子の異方的誘電応答の研究】^[1] ナノ粒子の c 軸垂直（ $\perp c$ ）方向端と c 軸平行（ $//c$ ）方向端に電子線プローブを配置して EELS 測定を行った。 $\perp c$ 方向端ではピークエネルギーが 0.6 eV に観測さ

れたのに対し、 $//c$ 方向端では 1.3 eV に観測された。これらのピークは粒子の表面プラズモン双極子振動モードに対応すると考えられ、工業的に製造された Cs-HTB ナノ粒子 1 つからの異方的誘電応答測定に初めて成功した。13 個の粒子に対して測定を実施し、全粒子で異方的誘電応答の存在を確認した一方、粒子ごとのピークエネルギーが測定誤差を超えたばらつきを示すことを明らかにした。粒子の $\perp c$ 方向端と $//c$ 方向端で観測されたピークエネルギーの平均値はそれぞれ 0.9 eV および 1.3 eV であり、光吸収ピークエネルギー (0.8 eV と 1.4 eV) に近い値となった。またばらつき範囲はそれぞれ 0.7-1.0 eV、1.1-1.6 eV であり、これらを合算した範囲はナノ粒子分散体の吸光曲線の半値幅とおおむね一致したことから、広い近赤外吸収が異方的誘電応答と粒子間ばらつきにより実現されている事を初めて明らかにした。さらに、ばらつきの要因を考察し、粒子形状の異方性と結晶方位の相対関係がピークエネルギーのばらつきの主要因である 事を明らかにした。

【②バルク Rb-HTB の異方的誘電応答の研究】^[2] 工業的プロセスで製造された Rb-HTB の電子回折図形の観察で Cs-HTB では観察されなかった $10\bar{1}0$ 方向に延びるストリークが存在し、 $10\bar{1}0$ 方向の周期の乱れが示唆された。図 3 にバルク Rb-HTB の q 分解 EELS スペクトルを示す。工業的プロセスで製造された Rb-HTB においても、 $\perp c$ 方向と $//c$ 方向の 2 つのピークが観測され、2 つの異方的なプラズマ振動の存在が確認された。しかしながら、 $q \sim 0$ において $//c$ 方向のピーク強度が弱く明瞭に観察されないことが分かり、これが **Rb-HTB ナノ粒子の光学吸収 ($q \sim 0$) で Cs-HTB ナノ粒子と比べ透明性が高い理由であると特定できた**。また、Rb-HTB の EELS ピークエネルギーは Cs-HTB より約 0.1 eV 小さく、またピーク半値幅が大きいという特徴を示した。化学組成分析により、Rb-HTB 試料は、Cs-HTB に比べアルカリ欠損が多く、酸素欠損は少ないことが分かった。プラズモンのダンピングは Rb 欠損に起因する一方、プラズモンエネルギーの違いは、Rb-HTB の酸素欠損量が Cs-HTB よりも少ないことに起因することが明らかとなった。

4. 結論と光学特性改善の開発指針： 本研究により、粒子形状ばらつきの抑制／意図的導入により吸光曲線幅の制御が可能である 事が明らかとなった。また、アルカリ及び酸素欠損量の制御により、透明性制御の可能性を示唆 する事ができた。さらに、本研究で採用した aloof beam による EELS 測定が、異方的誘電特性を持つナノ粒子の研究に極めて有効な手段であることを示した。

【業績】 [1] K. Machida, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **128**, 083108 (2020). [2] K. Machida, *et al.*, in preparation.
国際会議発表：2 件、国内学会発表：5 件、共著論文 1 編。

題目：TEM-EELS を用いたタングステンブロンズの近赤外吸収機構の研究

町田佳輔提出の論文は、太陽光熱線遮蔽材料として実用化されている Cs ドープ六方晶 WO_3 (Cs-HTB) 粒子、および、Cs-HTB と同じ電子構造を持つことが予想されているが異なる誘電応答を示す Rb ドープ六方晶 WO_3 (Rb-HTB) の近赤外光吸収メカニズム解明を目指したものである。

近年、太陽光熱線遮蔽フィルターは室内の温度上昇を抑制しエアコンの低電力化に有効であることから、自動車や電車などの窓材料として実用化されており、更なる可視光透過性と近赤外光吸収の高効率化が求められている。現在実用されている Cs-HTB 粒子は、工業的合成法（気相還元法＋湿式粉碎法）で作製され、その光吸収スペクトルは、先行研究で報告されている良質なバルク結晶の誘電特性からの予想とは一致せず、実用化フィルターの熱線遮蔽機構は十分明らかではなかった。さらに Cs-HTB と同じ誘電応答が予測される Rb-HTB ナノ粒子は、工業的製法で作製すると、Cs-HTB よりも可視光透過性の高い光特性を示すことが報告されているが、その光特性の違いの原因は明らかではなかった。

本論文では、実用化 Cs-HTB 粒子 1 粒 1 粒から Aloof-Beam 法を用いた電子エネルギー損失分光 (EELS) スペクトル測定を行い、粒子 1 粒の六方晶構造に起因した異方的で異なるエネルギーの表面プラズモン双極子振動が NIR 領域の光吸収の原因であり、さらに、粒子ごとの形状の違いによる反電場の違いが光吸収プロファイルを決めていることを明らかにした。工業的合成法で作製された Rb-HTB バルク結晶の角度分解 EELS 測定を実施した結果、Cs-HTB と同様に異方的で異なるエネルギーを持つ体積プラズモンが近赤外吸収幅の広がりを基本的に支配していることを解明した。一方で、工業的に合成した結晶の誘電応答は良質な結晶とは異なっており、組成分析や第一原理計算を用いた光吸収シミュレーションを総合的に判断すると、合成結晶はドープ金属や酸素原子の欠損が多く含まれており、それによるプラズモン振動の減衰や酸素欠陥に起因した電子励起が、良質な単結晶とは異なる誘電応答を示す原因であることを新たに解明した。

これらの研究成果は、実用化熱線遮蔽材料の近赤外光吸収メカニズムの解明とともに、新規光制御材料開発に向けて重要な指針を示したものである。このことは、本人が自立して研究活動を行うのに必要な高度な研究能力と学識を有することを示している。したがって、町田佳輔提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。